

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49244

(P2001-49244A)

(13) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-73-ト\* (参考)

C 0 9 K 9/02

C 0 9 K 9/02

B 2 H 1 2 3

G 0 3 C 1/73

5 0 3

G 0 3 C 1/73

5 0 3

5 D 0 2 9

G 1 1 B 7/24

5 1 6

G 1 1 B 7/24

5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平11-221194

(22) 出願日

平成11年8月4日 (1999.8.4)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 小椋 和幸

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 小島 誠司

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100074125

弁理士 谷川 昌夫

Fターム(参考) 2H123 AA00 AA08 CA00 CA32 CA33

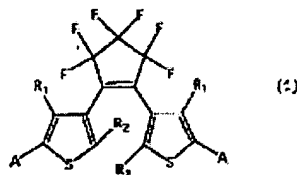
5D029 JA04

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック材料及び光記録媒体

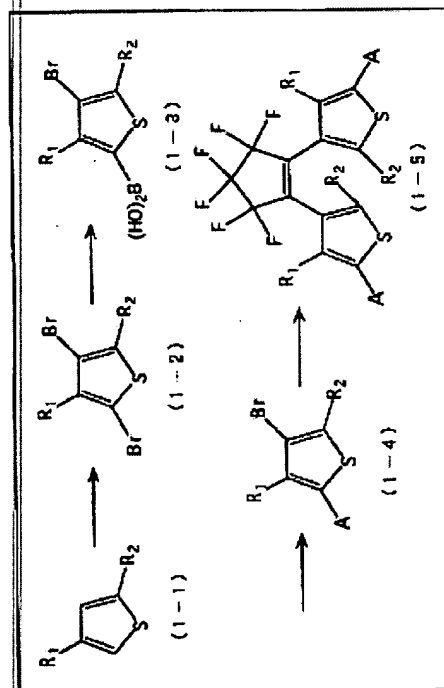
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 反応数が少なく、合成収率が高く、開環体の吸収帯が可視域付近にまで至るフォトクロミック材料、及びそれを用いた記録、消去、再生の繰り返し耐久性、熱不可逆性に優れ、媒体製造と光記録装置のコストの低い光記録媒体を提供する。

【解決手段】 一般式1のジアリールエテン系化合物。



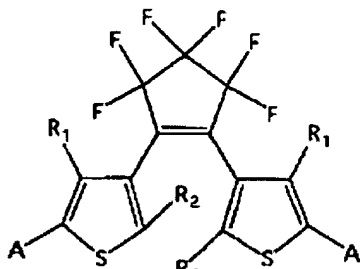
(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれ水素又は置換されてもよいアルキル若しくはアルコキシ基、Aはナフタレン、アントラセン、ピレンなどの縮合多環芳香族基、或いはビフェニル、ターフェニルなどのベンゼン環が単結合で2個以上つながったポリフェニル基から1個の水素を除いた基を表す。なおAは置換基を有してもよい。)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアリールエテン系化合物からなるフォトクロミック材料であり、該ジアリールエテン系化合物が一般式

【化1】



(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子若しくは置換されていてもよいアルキル基、又は水素原子若しくは置換されていてもよいアルコキシ基を表し、Aは縮合多環芳香族基、或いはベンゼン環が単結合で2個以上つながったポリフェニル基から1個の水素原子を除いた基を表す。なお、Aは置換基を有していてもよい。)にて示される化合物であることを特徴とするフォトクロミック材料。

【請求項2】 フォトクロミック材料を用いて光による情報の記録、再生及び(又は)消去を行う光記録媒体であり、請求項1記載のフォトクロミック材料を含んでいることを特徴とする光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフォトクロミック材料、及びそれを用いた光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 記録媒体に対して情報の記録、消去を行う場合、通常、情報の書き換え可能な記録媒体が用いられる。情報の書き換え可能な記録媒体として、フォトクロミック材料の光反応、すなわちフォトクロミック反応を利用する光記録媒体が提案されている。

【0003】 フォトクロミック反応とは、Aの状態にあるフォトクロミック材料に、Aの状態が吸収を有する波長λ<sub>1</sub>の光を照射することにより、異なる波長光の吸収を有するBの状態が生成し、またBの状態にあるフォトクロミック材料に、Bの状態が吸収を有する波長λ<sub>2</sub>の光を照射することにより、元のAの状態に戻る可逆反応のことである。フォトクロミック反応を利用する光記録媒体は、このAの状態、Bの状態のうち、どちらか一方を情報未記録状態(情報が記録されていないとする状態)、他方を情報記録状態(情報が記録されているとする状態)に対応させることにより情報の書き換え可能な光記録媒体となる。

【0004】 また、フォトクロミック反応を利用した情報の書き換え可能な光記録媒体では、記録されている情報を再生する場合には、Aの状態での物性値とBの状態での物性値との違いを検出すればよい。フォトクロミッ

ク反応前後、すなわちAの状態とBの状態とでは光の吸収スペクトルが大きく異なるので、例えば、波長λ<sub>2</sub>におけるAの状態での光の吸収強度とBの状態での光の吸収強度との違いを検出することによって情報記録状態か情報未記録状態かの読み出し、すなわち情報の再生が可能となる。

【0005】 ところで、フォトクロミック材料を光記録媒体に利用するためには、情報の記録、消去、再生にあたり良好な繰り返し耐久性、熱不可逆性が必要とされる。このような要求を満たすフォトクロミック材料としてジアリールエテン系化合物が注目されている。特にパーフルオロシクロペンテン環に二つのアリール基がつながったジアリールエテン系化合物は前記要求性能を満たしているとともに、材料合成の際の経路乃至工程が比較的簡単で合成の収率も高い。

【0006】 パーフルオロシクロペンテン環を有するジアリールエテン系化合物(以下単にジアリールエテン系化合物という。)のフォトクロミック反応では、前記のA状態、B状態はそれぞれ開環体、閉環体と呼ばれることが多い。閉環体は開環体よりも長い波長の光を吸収できる、換言すれば長波長域まで吸収帯を有する。多くのジアリールエテン系化合物では閉環体の吸収帯は可視域にあるものの開環体の吸収帯は紫外域にある。このためジアリールエテン系化合物を用いた光記録媒体を収容し該光記録媒体に対して情報の記録、再生及び(又は)消去を行う光記録装置では、開環体が吸収を有する波長λ<sub>1</sub>の光を射出する光源として紫外光を射出する半導体レーザーなどの光源が必要となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、現時点では紫外域において安定的に動作する半導体レーザーなどの光源は見あたらない。今後そのような光源が開発されとしても、開環体の吸収帯はなるべく可視域付近に近い方が有利である。何故なら、開環体が吸収を有する光、すなわち情報の記録、再生、消去に用いられる光の波長が短ければ短いほど、それに対応するために光記録装置における光学部品は特殊なものをを用いなければならず、それだけ光記録装置が高価になるからである。従って、光記録媒体に用いるジアリールエテン系化合物としては、開環体の吸収帯がより長波長域に、より可視光域に近いものを採用することが望ましい。

【0008】 開環体の吸収帯が比較的長波長域にまであるジアリールエテン系化合物として、例えば特開平7-89954号公報が教えるように共役二重結合鎖を有するジアリールエテン系化合物があるが、この化合物は、二重結合部分でシス体とトランス体とを生じる可能性がある。開環体から閉環体へのフォトクロミック反応を生じるのはシス体のみであり、このため、シス体からトランス体に変化した場合、閉環体へ反応することができなくなる。これは再生時の感度低下(信号強度低下)を招

くので、記録材料として用いる上で都合が悪い。また、二つのアリール基の構造を変えた、すなわち非対称構造のジアリールエテン系化合物も閉環体の吸収帯が比較的長波長域にまであるという点で有利なものと思われるが、この化合物によると、フォトクロミック材料を合成する際の反応数が多くなり、また合成反応全体での収率も低くなりがちであるため、それだけ材料合成のコストが増す。

【0009】そこで本発明は、ジアリールエテン系化合物からなるフォトクロミック材料であって、記録材料として用いる上で都合がよく、材料を合成する際の反応数が比較的少なく済むとともに合成反応全体での収率が比較的高く、且つ、閉環体の吸収帯が可視域付近にまで至るフォトクロミック材料を提供することを課題とする。

【0010】また本発明は、フォトクロミック材料を用いて光による情報の記録、再生及び(又は)消去を行う光記録媒体であって、情報の記録、消去、再生にあたっての繰り返し耐久性、熱不可逆性に優れ、さらに媒体製造コスト及び該媒体を収容する光記録装置のコストを低く抑えることができる光記録媒体を提供することを課題とする。

【0011】

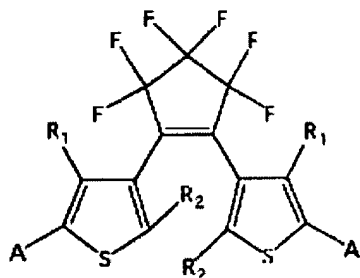
【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するため、次のフォトクロミック材料及び光記録媒体を提供する。

(1) フォトクロミック材料

ジアリールエテン系化合物からなるフォトクロミック材料であり、該ジアリールエテン系化合物が一般式

【0012】

【化2】



【0013】(式中 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ水素原子若しくは置換されていてもよいアルキル基、又は水素原子若しくは置換されていてもよいアルコキシ基を表し、Aは縮合多環芳香族基、或いはベンゼン環が単結合で2個以上つながったポリフェニル基から1個の水素原子を除いた基を表す。なお、Aは置換基を有していてもよい。)にて示される化合物であることを特徴とするフォトクロミック材料。

(2) 光記録媒体

フォトクロミック材料を用いて光による情報の記録、再生及び(又は)消去を行う光記録媒体であり、前記

(1)のフォトクロミック材料を含んでいることを特徴

とする光記録媒体。本発明に係るフォトクロミック材料において、アルキル基は一般式 $C_nH_{2n+1}$ —で表記される。アルキル基のnの範囲は、特に限定されず、主たるフォトクロミック反応特性には影響しない。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。またアルコキシ基は一般式 $C_nH_{2n+1}O$ —で表記される。アルコキシ基のnの範囲は、特に限定されず、主たるフォトクロミック反応特性には影響しない。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

【0014】またAの置換基としては、ナフタレン、アントラセン、ピレン、クリセン、フェナンスレン、ピフェニル、ターフェニル等を例示できる。本発明に係るフォトクロミック材料は、前記一般式にて示されるジアリールエテン系化合物からなり、該ジアリールエテン系化合物によるフォトクロミック反応を生じる。すなわち、閉環体の状態にある前記ジアリールエテン系化合物に、閉環体が吸収を有する波長 $\lambda_1$ の光を照射することにより、異なる波長光の吸収を有する閉環体が生成し、また閉環体の状態にある前記ジアリールエテン系化合物に、閉環体が吸収を有する波長 $\lambda_2$ の光を照射することにより、元の開環体の状態に戻る可逆反応を生じる。

【0015】本発明のフォトクロミック材料によると、ジアリールエテン系化合物が前記一般式に示すように共役二重結合鎖を有さない化合物であるので、特開平7-89954号公報が教えるジアリールエテン系化合物のような不都合を生じることがなく、記録材料として用いる上で都合がよい。また、ジアリールエテン系化合物が前記一般式に示すように左右対称構造をした化合物であるので、材料を合成する際の反応数が比較的少なく済むとともに合成反応全体での収率が比較的高い。さらに、このジアリールエテン系化合物の開環体の吸収帯は従来のものより長波長域にまで、すなわち可視域付近にまで至る。

【0016】本発明に係る光記録媒体は、本発明に係るフォトクロミック材料を含んでおり、該フォトクロミック材料のジアリールエテン系化合物の開環体又は閉環体の状態のうち、どちらか一方を情報未記録状態、他方を情報記録状態に対応させることにより情報の書き換え可能な光記録媒体となる。本発明の光記録媒体によると、フォトクロミック材料としてジアリールエテン系化合物を採用しているので、情報の記録、消去、再生にあたっての繰り返し耐久性、熱不可逆性に優れる。また、このジアリールエテン系化合物は前記一般式にて示されるジアリールエテン系化合物であり、既述のとおり材料を合成する際の反応数が比較的少なく済むとともに合成反応全体での収率が比較的高いので、それだけ材料合成のコストを低く抑えることができ、ひいては媒体製造コストを低く抑えることができる。また、このジアリールエテ

ン系化合物は前記一般式にて示されるジアリールエテン系化合物であり、既述のとおり開環体の吸収帯が可視域付近にまで至るので、開環体が吸収を有する光、すなわち情報の記録、再生、消去に用いられる光として可視域付近の光を採用できる。従って、該媒体を収容する光記録装置において特殊な光学部品を用いなくともよく、それだけ該光記録装置のコストを低く抑えることができる。

【0017】なお、前記「情報の記録、再生及び（又は）消去を行う光記録媒体」には、情報の記録、再生及び消去のいずれも行える光記録媒体、既に情報が記録されており、その情報の再生を行える光記録媒体等がいずれも含まれる。

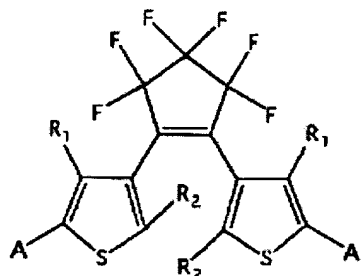
【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1は本発明に係るフォトクロミック材料を得るための材料合成の際の経路の一例を示す図である。なお、図1には各工程（1-1）から（1-5）で合成される材料の化学構造式を示している。

【0019】本発明に係るフォトクロミック材料はジアリールエテン系化合物からなるものであり、そのジアリールエテン系化合物は一般式

【0020】

【化3】



【0021】（式中 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ水素原子若しくは置換されていてもよいアルキル基、又は水素原子若しくは置換されていてもよいアルコキシ基を表し、Aは縮合多環芳香族基、或いはベンゼン環が単結合で2個以上つながったポリフェニル基から1個の水素原子を除いた基を表す。なお、Aは置換基を有していてもよい。）にて示される化合物である。

【0022】この化合物は、図1に示す（1-1）から（1-5）までの工程で材料を順次合成していくことにより、（1-5）の工程において目的生成物として得ることができる。本発明の実施例として、次の二つジアリールエテン系化合物の合成方法について説明する。

実施例1：1，2-ビス（2-メチル-5-（4-ビフェニル）チオフェン-3-イル）パーフルオロシクロペンテン

実施例2：1，2-ビス（2，4-ジメチル-5-（1-ビフェニル）チオフェン-3-イル）パーフルオロシクロペンテン

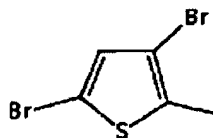
（実施例1の材料の合成方法）

a) 3，5-ジブロモ-2-メチルチオフェンの合成  
1000mlの容器に、25g（0.25mol）の2-メチルチオフェン、300mlの酢酸を加えて攪拌した後、これを0℃まで冷却して、臭素84g（0.53mol）を滴下した。その後室温に戻して、48時間攪拌し反応させた。反応終了後、水を加えた後クロロホルムで有機層を抽出した。この有機層を水で洗浄、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和、チオ硫酸ナトリウム水溶液で未反応臭素の還元を行った後、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、硫酸マグネシウムを除去してから溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式1の化合物43.3g（収率67%）を得た（図1に示す（1-1）から（1-2）の工程参照）。

（構造式1）

【0023】

【化4】



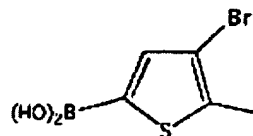
【0024】b) ほう酸（3-ブロモ-2-メチルチオフェン-5-イル）の合成

アルゴン置換した1000mlの三口フラスコに、3，5-ジブロモ-2-メチルチオフェン26.9g（0.105mol）と500mlのジエチルエーテルを加えた。これを攪拌しながら-78℃まで冷却した後、n-ブチリチウムのヘキサン溶液68.9ml（0.11mol）を滴下して30分攪拌し、さらにほう酸トリ（n-ブチル）37.7ml（0.14mol）を滴下して4時間攪拌した。その後常温に戻して24時間攪拌を続けた後にメタノール、希塩酸、水を加えて反応を停止させた。これに水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性にした後に水層を取り出し、pHが1になるまで濃塩酸を加えた。その後沈殿物を吸引ろ過により回収し乾燥して、下記構造式2の化合物14.1g（収率61%）を得た（図1に示す（1-2）から（1-3）の工程参照）。

（構造式2）

【0025】

【化5】



【0026】c) 3-ブロモ-2-メチル-5-（4-ビフェニル）チオフェンの合成

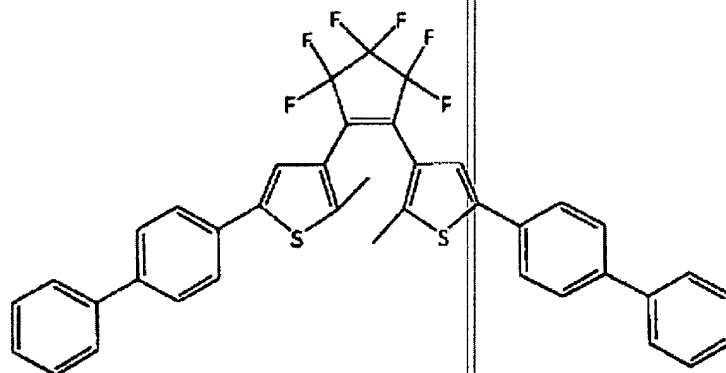
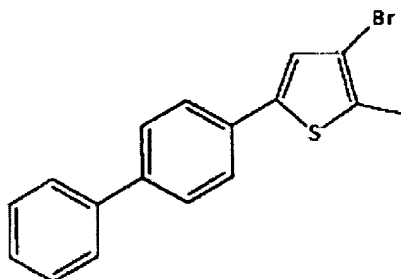
500mlの容器に、ほう酸（3-ブロモ-2-メチルチオフェン-5-イル）10g（0.045mol）、

4-ブロモビフェニル10.5g (0.045mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)1.73g (0.0015mol)と120mlのテトラヒドロフランを加えて攪拌し、固形分を溶解させた。さらに20%炭酸ナトリウム水溶液120mlを加えた後、窒素雰囲気下で48時間還流した。反応終了後、室温に戻してからクロロホルムで有機層を抽出した。この有機層を洗浄、乾燥したのち、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式3の化合物7.1g (収率48%)を得た(図1に示す(1-3)から(1-4)の工程参照)。

(構造式3)

【0027】

【化6】



【0030】(実施例2の材料の合成方法)

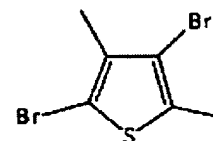
e) 3,5-ジブロモ-2,4-ジメチルチオフェンの合成

実施例1の材料の合成方法a)において2-メチルチオフェンに代えて2,4-ジメチルチオフェンを用い、実施例1の材料の合成方法a)と同様の方法により2,4-ジメチルチオフェン28g (0.025mol)から、下記構造式5の化合物47.2g (収率70%)を得た(図1に示す(1-1)から(1-2)の工程参照)。

(構造式5)

【0031】

【化8】



【0028】d) 1,2-ビス-(2-メチル-5-(4-ビフェニル)チオフェン-3-イル)パーフルオロシクロペンテンの合成

アルゴシ置換した200mlの三口フラスコに、3-ブロモ-2-メチル-5-(4-ビフェニル)チオフェン5.0g (0.015mol)と100mlのテトラヒドロフランを加えた。これを攪拌しながら-78℃まで冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液11.3ml (0.018mol)を滴下して30分攪拌、さらにパーフルオロシクロペンテン1.6ml (0.025mol)を3回に分けて加えた。その後2時間攪拌してから、メタノール、希塩酸、水を加えて反応を停止させた。そしてジエチルエーテルで有機層を抽出した後、この有機層を洗浄、乾燥したのち、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式4の化合物2.6g (収率51%)を得た(図1に示す(1-4)から(1-5)の工程参照)。

(構造式4)

【0029】

【化7】

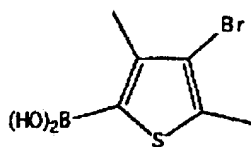
【0032】f) ほう酸[5-(3-ブロモ-2,4-ジメチルチエニル)]の合成

実施例1の材料の合成方法b)において3,5-ジブロモ-2-メチルチオフェンに代えて3,5-ジブロモ-2,4-ジメチルチオフェンを用い、実施例1の材料の合成方法b)と同様の方法により3,5-ジブロモ-2,4-ジメチルチオフェン25g (0.093mol)から、下記構造式6の化合物13.5g (収率62%)を得た(図1に示す(1-2)から(1-3)の工程参照)。

(構造式6)

【0033】

【化9】

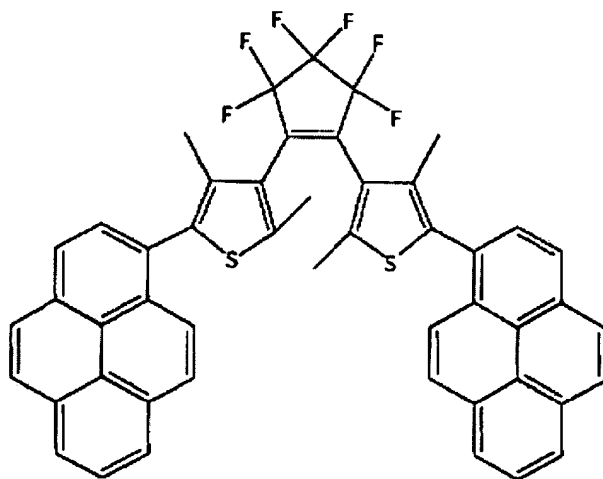
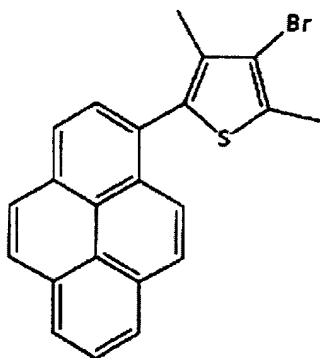


【0034】g) 3-ブromo-2,4-ジメチル-5-(1-ビレニル)チオフェンの合成

ほう酸〔5-(3-ブromo-2,4-ジメチルチエニル)〕10.6g (0.045mol)、1-ブromobiphenyl 12.7g (0.045mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 1.73g (0.0015mol)と120mlのテトラヒドロフランを加えて攪拌し、固形分を溶解させた。さらに20%炭酸ナトリウム水溶液120mlを加えた後、窒素雰囲気下で48時間還流した。反応終了後、室温に戻してからクロロホルムで有機層を抽出した。この有機層を洗浄、乾燥したのち、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式7の化合物7.0g (収率40%)を得た(図1に示す(1-3)から(1-4)の工程参照)。(構造式7)

【0035】

【化10】



【0038】このように製造されたフォトクロミック材料は、前記構造式4又は構造式8にて示されるジアリールエテン系化合物からなり、該ジアリールエテン系化合物によるフォトクロミック反応を生じる。すなわち、開

【0036】h) 1,2-ビス-(2,4-ジメチル-5-(1-ビレニル)チオフェン-3-イル)パーフルオロシクロペンテンの合成

アルゴン置換した1000mlの三つ口フラスコに、3-ブromo-2,4-ジメチル-5-(1-ビレニル)チオフェン5g (0.013mol)と100mlのテトラヒドロフランを加えた。これを攪拌しながら-78℃まで冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液10ml (0.016mol)を滴下して30分攪拌、さらにパーフルオロシクロペンテン1.5ml (0.023mol)を3回に分けて加えた。その後2時間攪拌してから、メタノール、希塩酸、水を加えて反応を停止させた。そしてジエチルエーテルで有機層を抽出した後、この有機層を洗浄、乾燥したのち、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式8の化合物2.1g (収率41%)を得た(図1に示す(1-4)から(1-5)の工程参照)。

(構造式8)

【0037】

【化11】

環体の状態にある前記ジアリールエテン系化合物に、開環体が吸収を有する波長 $\lambda_1$ の光を照射することにより、異なる波長光の吸収を有する閉環体が生成し、また閉環体の状態にある前記ジアリールエテン系化合物に、開環体が吸収を有する波長 $\lambda_2$ の光を照射することにより、元の開環体の状態に戻る可逆反応を生じる。

【0039】このフォトクロミック材料によると、ジアリールエテン系化合物が前記構造式4又は構造式8に示すように共役二重結合鎖を有さない化合物であるので、特開平7-89954号公報が教えるジアリールエテン系化合物のような不都合を生じることがなく、記録材料として用いる上で都合がよい。また、ジアリールエテン系化合物が前記構造式4又は構造式8に示すように左右対称構造をした化合物であるので、材料を合成する際の反応数が比較的少なく済むとともに合成反応全体での収率が比較的高い。さらに、このジアリールエテン系化合物の開環体の吸収帯は従来のものより長波長域にまで、すなわち可視域付近にまで至る。

【0040】図2に前記実施例1又は実施例2のジアリールエテン系化合物からなるフォトクロミック材料を用いて作製した光記録媒体の一例の一部の概略構成の断面図を示し、図3に図2に示す光記録媒体を収容し該媒体に対し情報の記録、消去、再生を行う光記録装置の一例の概略構成の側面図を示す。図2に示すように、光記録媒体94はガラス基板941上に、実施例1又は実施例2のジアリールエテン系化合物とポリスチレン樹脂をスピコート法により塗布して情報を記録するための記録層942を作製したもの、さらに言うところのジアリールエテン系化合物2、5重量部、ポリスチレン樹脂2、5重量部、トルエン95重量部を塗液として、3000rpmで回転する基板941にスピコート法により記録層942を成膜したものである。なお、本例では、記録層942の厚層は、約150nmである。

【0041】この光記録媒体94は、そのジアリールエテン系化合物の開環体又は閉環体の状態のうち、どちらか一方を情報未記録状態、他方を情報記録状態、ここでは開環体の状態を情報未記録状態、閉環体の状態を情報記録状態に対応させることにより情報の書き換え可能な光記録媒体となる。図3に示す光記録装置は、情報消去兼再生用光源91、情報記録用光源97、波長選択ミラー92、集光レンズ93、95、フォトダイオード96及び光記録媒体の収容部100などを含んでおり、光記録媒体94に対して情報の記録、消去、再生のいずれも行うことができる。

【0042】情報消去兼再生用光源91は、光の強度を調節できるNDフィルタ91'を含んでおり、波長543nmの光91aを射出できる。これにより光源91は、情報消去時には情報消去用光として波長543nm、記録媒体上における照射光パワー約500 $\mu$ Wの光91aを射出できる。なお、この情報消去用光は媒体9

4におけるジアリールエテン系化合物の開環体が吸収を有する波長の光である。また、情報再生時には情報再生用光として波長543nm、記録媒体上における照射光パワー約10 $\mu$ Wの光91aを射出できる。なお、この情報再生用光は照射光パワーが約10 $\mu$ Wと小さいので媒体94の情報が消去されることはほとんどない。

【0043】情報記録用光源97は、光の強度を調節できるNDフィルタ97'を含んでおり、波長337nmの光97aを射出できる。これにより光源97は、情報記録時には情報記録用光として波長337nm、記録媒体上における照射光パワー約300 $\mu$ Wの光97aを射出できる。なお、この情報記録用光は媒体94におけるジアリールエテン系化合物の開環体が吸収を有する波長の光である。

【0044】波長選択ミラー92は、光源91からの光91aの一部を透過し、光源97からの光97aを反射して、それらの光を集光レンズ93に入射できる。集光レンズ93は、波長選択ミラー92からの光を光記録媒体94に照射できる。集光レンズ95は、光記録媒体94からの透過光91bをフォトダイオード96の受光部に入射できる。

【0045】フォトダイオード96は、図示を省略した光量検出回路を含んでいる。また、フォトダイオード96は、集光レンズ95からの光を電気信号に光電変換でき、光の強度に応じた信号を図示を省略した光量検出回路によって光量として検出できる。収容部100は、図示を省略した回転駆動装置を備えており、ディスク状の光記録媒体94を収納できる。媒体94は該回転駆動装置の回転駆動にて媒体表面が移動される。

【0046】この光記録装置によると、情報の記録にあたり、光源97から情報記録用光として光97aが射出される。光源97からの光97aは波長選択ミラー92にて反射され、集光レンズ93を介して光記録媒体94上に照射される。媒体94の記録層942では、開環体の状態にあるジアリールエテン系化合物に、情報記録用光として開環体が吸収を有する波長の光、本例では、波長337nmの光が照射されると、異なる波長光の吸収を有する閉環体が生成する。かくして媒体94に情報が記録される。

【0047】情報の消去にあたり、光源91から情報消去用光として光91aが射出される。光源91からの光91aは波長選択ミラー92を通過し、集光レンズ93を介して光記録媒体94上に照射される。媒体94の記録層942では、閉環体の状態にあるジアリールエテン系化合物に、情報消去用光として閉環体が吸収を有する波長の光、本例では、波長543nmの光が照射されると、元の開環体に戻る。かくして媒体94の情報が消去される。

【0048】また、情報の再生にあたり、光源91から情報再生用光として光91aが射出される。光源91か

らの光91aは波長選択ミラー92を通過し、集光レンズ93を介して光記録媒体94上に照射される。光記録媒体94からの透過光91bは、集光レンズ95を介してフォトダイオード96に入射される。媒体94の記録層942では、情報未記録状態、すなわちジアリールエテン系化合物の開環体の状態と、情報記録状態、すなわちジアリールエテン系化合物の開環体の状態とでは光の吸収スペクトルが大きく異なるので、このフォトダイオード96にて情報再生用光の波長（ここでは波長543nm）における開環体の状態での光の吸収強度と閉環体の状態での光の吸収強度との違いを検出することによって情報記録状態か情報未記録状態かの読み出し、すなわち情報の再生が可能となる。

【0049】光記録媒体94によると、フォトクロミック材料としてジアリールエテン系化合物を採用しているので、情報の記録、消去、再生にあたっての繰り返し耐久性、熱不可逆性に優れる。また、このジアリールエテン系化合物は前記構造式4又は構造式8にて示されるジアリールエテン系化合物であり、既に説明したように材料を合成する際の反応数が比較的少なく済むとともに合成反応全体での収率が比較的高いので、それだけ材料合成のコストを低く抑えることができ、ひいては媒体製造コストを低く抑えることができる。また、このジアリールエテン系化合物は前記構造式4又は構造式8にて示されるジアリールエテン系化合物であり、既に説明したように開環体の吸収帯が可視域付近にまで至るので、開環体が吸収を有する光、すなわち本例では情報の記録に用いられる光として可視域付近の光（本例では、波長337nmの光）を採用できる。従って、媒体94を収容する図3に示す光記録装置において特殊な光学部品を用いなくてもよく、それだけ該光記録装置のコストを低く抑えることができる。

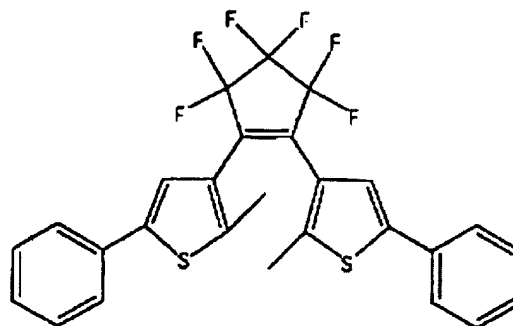
【0050】次に本発明のフォトクロミック材料及び光記録媒体について性能評価実験を行ったので、それぞれ比較実験とともに以下に説明する。なお、フォトクロミック材料については光吸収スペクトルの測定実験を行い、光記録媒体については光記録実験を行った。

＜光吸収スペクトルの測定実験＞実験には、評価実験用フォトクロミック材料1、2として実施例1、実施例2の材料をそれぞれ用い、比較実験用フォトクロミック材料として下記構造式9に示す1、2-ビス（2-メチル-5-フェニルチオフェン-3-イル）パーフルオロシクロペンテンからなる材料を用いた。

（構造式9）

【0051】

【化12】



【0052】評価実験用材料1、2及び比較実験用材料について、それぞれヘキサンに溶かした溶液を作製した。実験はこれらの溶液の光吸収スペクトルを測定した。それぞれの溶液のモル濃度はほぼ等しくなるように調整した。測定は、溶液中のジアリールエテン系化合物がほとんどすべて開環体とみなすことができる状態でを行った。

【0053】光吸収スペクトルの測定結果を図4に示す。なお、図中の実線、破線及び鎖線はそれぞれヘキサン溶液中における評価実験用材料1、2及び比較実験用材料のジアリールエテン系化合物の開環体の状態での光吸収スペクトルを示している。図4に示すように、評価実験用材料1、2の溶液は比較実験用材料の溶液より、開環体の吸収帯がより長波長域にあり、また光の吸収強度も大きいことがわかる。

【0054】次に、これらの溶液に水銀ランプによる紫外光を照射してから、再び光吸収スペクトルを測定した。この紫外光は評価実験用材料1、2及び比較実験用材料のジアリールエテン系化合物の開環体がいずれも吸収を有する波長の光である。評価実験用材料1、2の溶液、比較実験用材料の溶液の紫外光照射前と紫外光照射後の光吸収スペクトルの変化の様子をそれぞれ図5、図6、図7に示す。なお、図5、図6、図7中の実線、破線はそれぞれ紫外光照射前での光吸収スペクトル、紫外光照射後での光吸収スペクトルを示している。また、評価実験用材料1、2、比較実験用材料において開環体の状態にあるジアリールエテン系化合物に、開環体が吸収を有する波長の光を照射することにより、閉環体の状態が生成するフォトクロミック反応による構造式の変化の状態をそれぞれ図8、図9、図10に示す。

【0055】図5、図6、図7に示すように、紫外光照射により可視域に新たな吸収帯が生じていることがわかる。このことから、評価実験用材料1、2の溶液及び比較実験用材料の溶液において紫外光照射によりそれぞれ図8、図9、図10に示すフォトクロミック反応が進行し、それぞれ図8、図9、図10中右側に示す閉環体を生じていることがわかる。

＜光記録実験＞実施例1、実施例2のジアリールエテン系化合物と、前記構造式9に示す1、2-ビス（2-メチル-5-フェニルチオフェン-3-イル）パーフル



オロシクロベンテンのジアリールエテン系化合物を用いて、それぞれ光記録媒体を作製し、以下に説明する光記録実験を行なった。

【0056】実験に用いた光記録媒体は既述の図2に示す光記録媒体94の作製方法と同様の方法で作製した。すなわち、実験に用いた光記録媒体として、図2に示すように、ガラス基板941上に、ジアリールエテン系化合物とポリスチレン樹脂をスピコート法により塗布して情報を記録するための記録層942を作製したもの、さらに言うところのジアリールエテン系化合物2.5重量部、ポリスチレン樹脂2.5重量部、トルエン95重量部を塗液として、3000rpmで回転する基板941にスピコート法により記録層942を成膜したものを使用した。実施例1、実施例2のジアリールエテン系化合物を用いて作製した光記録媒体をそれぞれ評価実験用光記録媒体1、2とし、前記構造式9に示す1,2-ビス(2-メチル-5-フェニルチオフェン-3-イル)パーフルオロシクロベンテンのジアリールエテン系化合物を用いて作製した光記録媒体を比較実験用光記録媒体とした。記録層942の厚さは、いずれも約150nmであった。また、作製後の光記録媒体における記録層942はいずれも無色であり、記録層942中のジアリールエテン系化合物はほとんどすべて開環体とみなすことができる。

【0057】この光記録実験は、評価実験用光記録媒体1、2及び比較実験用光記録媒体をそれぞれ図3に示す光記録装置に収容して、以下の操作手順で行った。

①初期状態、すなわち無色の記録層942の光記録媒体94に対して、光源91より波長543nmの光91aを照射し、フォトダイオード96によって光記録媒体を透過した光91bの強度T1を測定した。このときの光源91からの光91aの照射光パワーは光記録媒体上において約10μWとした。

②光記録媒体94に対して、光源97より波長337nmの光97aを照射した。この過程を記録過程とする。このときの光源97からの光97aの照射光パワーは光記録媒体上において約300μWとし、その照射時間を1msecとした。

③①と同様の方法で記録時の透過光強度T2を測定した。

④光記録媒体94に対して、光源91より波長543nmの光91aを照射した。この過程を消去過程とする。このときの光源91からの光91aの照射光パワーは光記録媒体上において約500μWとし、その照射時間を1msecとした。

⑤①と同様の方法で消去時の透過光強度T3を測定した。

⑥以後②から⑤までの操作を繰り返して透過光強度T4からT10までを測定した。すなわち、記録時の透過光強度T4、T6、T8、T10、消去時の透過光強度T

5、T7、T9を測定した。

【0058】なお光強度の調整はNDフィルター91'、97'を用いて行った。光記録実験の結果を図11に示す。図11は評価実験用光記録媒体1、2及び比較実験用光記録媒体による光記録実験の結果を示すグラフであり、透過光強度T1からT10のそれぞれについて、透過光強度T1(媒体初期状態での透過光強度)との比をプロットし、各プロットを線で結んだグラフである。なお、図中の実線、破線及び鎖線はそれぞれ評価実験用光記録媒体1、2及び比較実験用光記録媒体による実験結果を示している。

【0059】この実験により、評価実験用光記録媒体1、2及び比較実験用光記録媒体のいずれの媒体も情報の記録、消去が行えること、フォトダイオード96にて透過光強度を検出することにより情報の再生が行えることを確認した。しかし、図11のグラフによると、評価実験用光記録媒体1、2は比較実験用光記録媒体に比べて記録状態と未記録状態との再生信号差が大きいことがわかる。このことは比較実験用光記録媒体では評価実験用光記録媒体1、2に比べて記録過程において記録が十分に進行していないことを意味している。これは、図4に示す光吸収スペクトルからわかるように、比較実験用光記録媒体のジアリールエテン系化合物の開環体は波長337nmの光をほとんど吸収しないのに対し、評価実験用光記録媒体1、2のジアリールエテン系化合物の開環体は波長337nmの光を吸収し易い、換言すれば比較実験用光記録媒体の開環体の波長337nmにおける吸収強度が評価実験用光記録媒体1、2の開環体の波長337nmにおける吸収強度に比べて小さいためである。従って、評価実験用光記録媒体1、2のジアリールエテン系化合物の開環体は比較実験用光記録媒体のジアリールエテン系化合物の開環体よりも長波長域まで吸収帯を有し、しかも吸収強度が強いため、評価実験用光記録媒体1、2では波長337nmの光を良好に吸収することができ、良好な記録が進行しているものと思われる。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように本発明によると、ジアリールエテン系化合物からなるフォトクロミック材料であって、記録材料として用いる上で都合がよく、材料を合成する際の反応数が比較的少なく済むとともに合成反応全体での収率が比較的高く、且つ、開環体の吸収帯が可視域付近にまで至るフォトクロミック材料を提供することができる。

【0061】また本発明によると、フォトクロミック材料を用いて光による情報の記録、再生及び(又は)消去を行う光記録媒体であって、情報の記録、消去、再生にあたっての繰り返し耐久性、熱不可逆性に優れ、さらに媒体製造コスト及び該媒体を収容する光記録装置のコストを低く抑えることができる光記録媒体を提供すること

ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るフォトクロミック材料を得るための材料合成の際の経路の一例を示す図である。

【図2】実施例1又は実施例2のジアリールエテン系化合物からなるフォトクロミック材料を用いて作製した光記録媒体の一例の一部の概略構成の断面図である。

【図3】図2に示す光記録媒体を収容し該媒体に対し情報の記録、消去、再生を行う光記録装置の一例の概略構成の側面図である。

【図4】ヘキサン溶液中における評価実験用材料1、2及び比較実験用材料のジアリールエテン系化合物の開環体の状態での光吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

【図5】ヘキサン溶液中における評価実験用材料1のジアリールエテン系化合物の紫外光照射前後での光吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

【図6】ヘキサン溶液中における評価実験用材料2のジアリールエテン系化合物の紫外光照射前後での光吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

【図7】ヘキサン溶液中における比較実験用材料のジアリールエテン系化合物の紫外光照射前後での光吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

【図8】評価実験用材料1において開環体の状態にあるジアリールエテン系化合物に、開環体が吸収を有する波長の光を照射することにより、閉環体の状態が生成するフォトクロミック反応による構造式の変化の状態を示す図である。

【図9】評価実験用材料2において開環体の状態にある

ジアリールエテン系化合物に、開環体が吸収を有する波長の光を照射することにより、閉環体の状態が生成するフォトクロミック反応による構造式の変化の状態を示す図である。

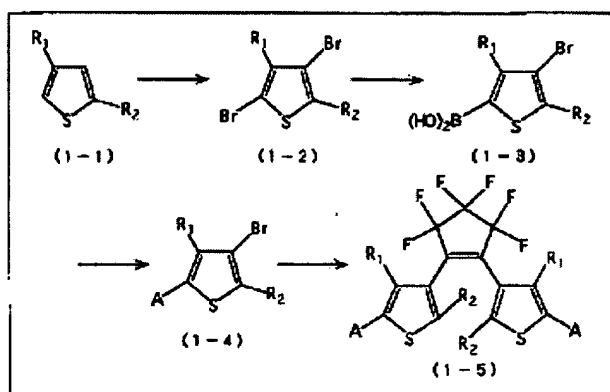
【図10】比較実験用材料において開環体の状態にあるジアリールエテン系化合物に、開環体が吸収を有する波長の光を照射することにより、閉環体の状態が生成するフォトクロミック反応による構造式の変化の状態を示す図である。

【図11】評価実験用光記録媒体1、2及び比較実験用光記録媒体による光記録実験の結果を示すグラフであり、透過光強度T1からT10のそれぞれについて、透過光強度T1（媒体初期状態での透過光強度）との比をプロットし、各プロットを線で結んだグラフである。

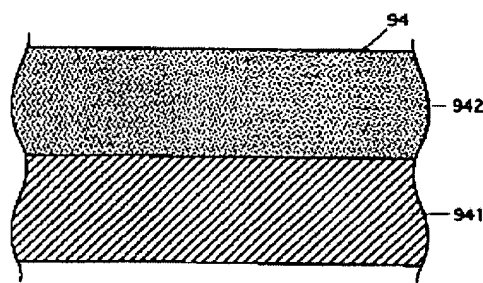
【符号の説明】

- 91 情報消去兼再生用光源
- 91' NDフィルタ
- 91a 情報消去用光又は情報再生用光
- 91b 光記録媒体94からの透過光
- 92 波長選択ミラー
- 93、95 集光レンズ
- 94 光記録媒体
- 941 ガラス基板
- 942 記録層
- 96 フォトダイオード
- 97 情報記録用光源
- 97' NDフィルタ
- 97a 情報記録用光
- 100 光記録媒体の収容部

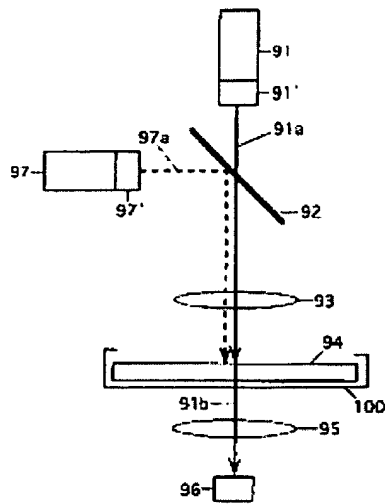
【図1】



【図2】

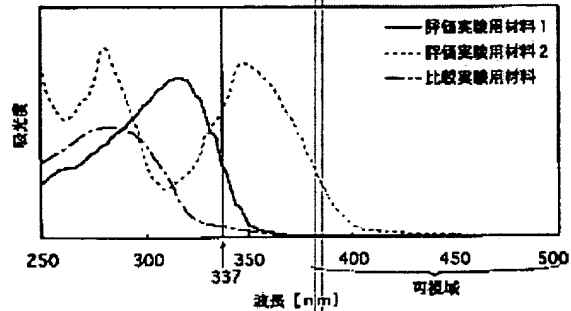


【図3】



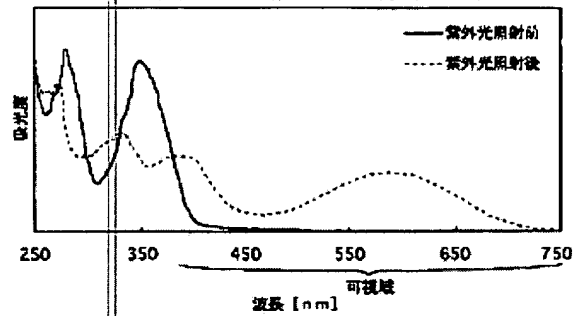
【図4】

ヘキサン溶液中での開環体の光吸収スペクトル



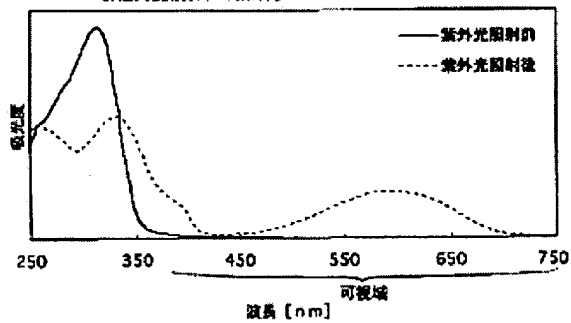
【図6】

評価実験用材料2の紫外光照射前後での光吸収スペクトル

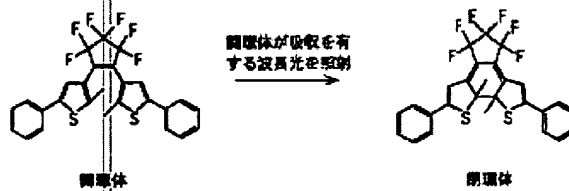


【図5】

評価実験用材料1の紫外光照射前後での光吸収スペクトル

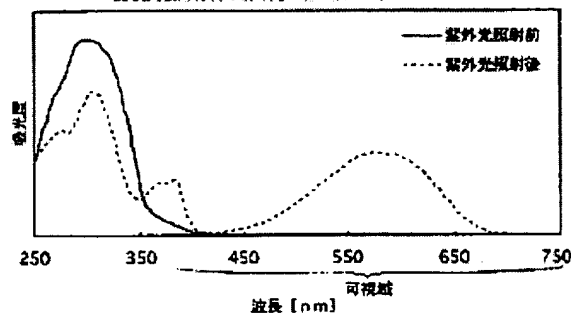


【図10】



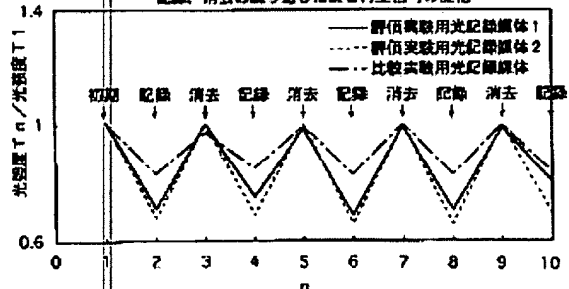
【図7】

比較実験用材料の紫外光照射前後での光吸収スペクトル

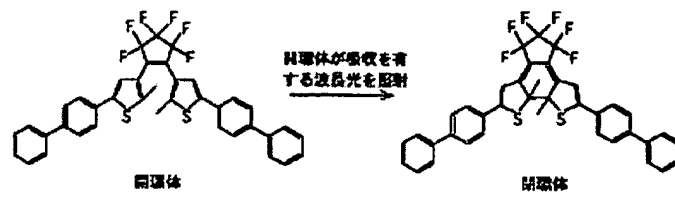


【図11】

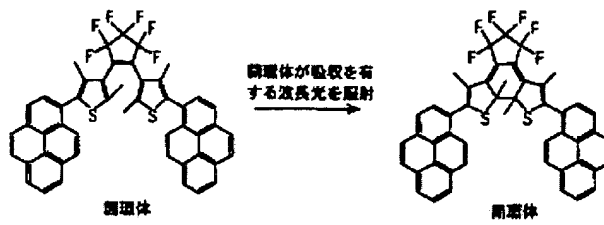
記録、消去の繰り返しによる再生信号の悪化



【図8】



【図9】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**